

2.5. Einkristallzüchtung

2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern



Caroline Röhr

Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

- 1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper ✓
- 2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Phasendiagramme (Einstoffsysteme) ✓
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme) ✓
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG) ✓
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern ✓
 - 2.5. Einkristallzüchtung ▶▶
 - 2.6. Spezielle Verfahren
- 3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften

- ▶ K. Th. Wilke, J. Bohm: Kristallzüchtung, J. A. Barth, Leipzig, 1993.
- ▶ K. Byrappa T. Ohachi (Eds.): Crystal Growth Technology, Springer, 2002.
- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014 (Kap. 4.6).
- ▶ W. J. Moore: Der feste Zustand, Vieweg, 1977. (Si, Rubin)
- ▶ G. Steffen: Farbe und Lumineszenz von Mineralien, Thieme Stuttgart, 2000. (Edelsteine)
- ▶ B. Neubig, W. Briese: Das große Quarzkochbuch, Franzis-Verlag Feldkirchen, 1997. (Quarz)
- ▶ U. Schubert, *Chem. Unserer Zeit*, **56**, 154-160, 2021. (SiC)

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

- ▶ Einkristalle unterschiedlicher Größe, Form, kristallographische Orientierung, Reinheit, Aspektverhältnis, ...
- ▶ **nötig** für Anwendung richtungsabhängiger (Vektor/Tensor) Eigenschaften
 - definierte Orientierung erforderlich
 - unverzwilligt
 - \mapsto z.B. Piezoelektrika (Quarz), Ferroelektrika (KH_2PO_4 , KDP), Pyroelektrika
- ▶ **nützlich**:
 - große Einkristalle (z.B. Si-Halbleiter: Wafer, Laser: Stäbe)
 \mapsto Vorteile bei Verarbeitung (Sägen, Aufbringen der ICs usw.)
 - hohe Reinheiten (alle Halbleiter, Lasermaterial)
 - mit bestimmten, homogen verteilten Defekten (dotierte Halbleiter und Laser)
 - Defekt-arm, wenige Baufehler (z.B. Laser, Halbleiter etc.)
 - definierte Orientierung meist (praktisch) nützlich
- ▶ **schöner** als Pulver oder Keramik o.ä. \mapsto **Schmuckstein**
 - 'die vier Cs': c: cut, c: clarity, c: color, c: carat (Gewicht: 1 Karat = 200 mg)
 - reine, klare Farbe
 - hoher Brechungsindex n
 - große Dispersion: Differenz $n_{\text{grün}} - n_{\text{blau}}$
 - Beispiele \Downarrow

Übersicht der wichtigsten Schmucksteine

Schmuckstein	Formel	Härte (MOHS)	n_D	ρ [g/cm ³]	Züchtungsverfahren	Anwendung
Diamant	C	10	2.42	3.52	HP-Synthese	s. Kap. 2.6.
Siliciumcarbid	SiC	9.5	2.65	3.21	LELY	Halbleiter
Korund (Saphir, Rubin)	Al ₂ O ₃	9.5	1.77	4.00	VERNEUIL	Laser
Spinell	MgAl ₂ O ₄	8	1.73	3.58	VERNEUIL	–
Beryll (Smaragd)	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	7.5	1.58	2.69	Flux-Growth	–
Chrysoberyll (Alexandrit)	BeAl ₂ O ₄	8.5	1.75	3.72	–	–
Quarz (Amethyst, Citrin)	SiO ₂	7	1.55	2.66	hydrothermal	Piezoelekt.
Rutil	TiO ₂	6	2.75	4.26	–	–
Zirkonoxid (CZ)	ZrO ₂	8	2.16	6.00	Skull-Melting	–
Y-Al-Granat (YAG)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	8	1.83	4.55	CZROCHRALSKI	Laser
Gd-Ga-Granat (GGG)	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	7.5	2.02	7.02	CZROCHRALSKI	Laser

Methoden zur Einkristall-Züchtung¹

- ▶ Festkörper-Reaktionen ungeeignet (langsam, kinetisch kontrolliert, nur Pulver)
 - ▶ Überführung des Materials in mobile (fl/g) Phase erforderlich
 - ▶ minimale Keimzahl (1 !)
 - ▶ zwei Methodengruppen: **Kristallisation ...**
- ... aus der Gasphase (CVD, PVD, MBE ...)
- ▶ s. chemischer Transport (Kap. 2.4.)
 - ▶ bzw. Sublimation (z.B. Zn, Cd, Hg, CdS, ZnS, WO₃, SiC²)
 - ▶ ↦ dünne Filme und epitaktische Schichten
 - ▶ geringe Abscheide-Raten ↦ für Volumenkristalle i.A. ungeeignet*
- ⇒ ... aus flüssiger Phase
- ▶ Schmelze oder Lösung
 - ▶ wichtigste Methoden für Bulk-Kristalle ↓ jetzt genauer
- ▶ **Unterscheidung**
- ▶ **1. Hochtemperatur-Kristallzüchtung** (aus Schmelzen)
 - ◇ großer T -Gradient → Wärmetransport wichtig
 - ▶ **2. Lösungskristallisation** (Tieftemperatur-Kristallzüchtung)
 - ◇ nur Konzentrationsgradient ↦ Materialtransport wichtig

¹nicht Zucht! ²: aber z.B. SiC nach Lely-Prozess

relevante Kriterien für die Auswahl der Züchtungsmethode

- ▶ Schmelzpunkt
- ▶ thermodynamische Stabilität (kongruentes/inkongruentes Schmelzverhalten)
- ▶ Löslichkeiten in Lösungs- oder Flussmitteln (p/T abhängig)
- ▶ Größe der Einkristalle
- ▶ kristallographische Orientierung der Kristalle
- ▶ Qualität der Kristalle (Verunreinigungen, Baufehler, optische Eigenschaften)
- ▶ Dotierung
- ▶ Tiegel/Tiegel frei (Reaktionen mit möglichen Tiegelmaterialien)

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

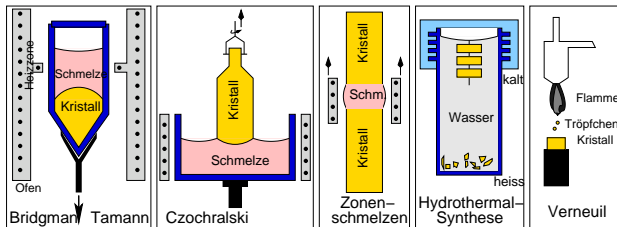
③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

Klassifizierung nach jeweils beteiligten Stufen

- ▶ Ausgangsmaterial → Schmelze/Lsg. → fest/flüssig-Grenzfläche → Kristall
- ▶ Wachstum, wenn einer/eines der vier räumlich bewegt wird
- ▶ danach: **Einteilung der Methoden** (nach WHITE)
- ▶ **Bewegung ...**
 - ① ... der fest(Kristall)-flüssig Grenzfläche (KYROPOULOS, BRIDGMAN)
 - ② ... des Kristalls (CZOCHRALSKI)
 - ③ ... der Schmelze (BRIDGMAN-STOCKBARGER, Zonenschmelzen)
 - ④ ... des Ausgangsmaterials (VERNEUIL)



Schematischer Vergleich der Kristallzüchtungsmethoden

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

▶ KYROPOULOS (KY) (1926)

- Schmelze erstarrt im Tiegel unter oder über einem (meist gedrehtem) Keimkristall
- Erstarrung durch Wärmeabfuhr am Keim (definierte Kühlung des Kristalls)
- Verwendung für:
 - Solar-Si (nur grob orientierte Einkristallblöcke)
 - Saphir (bis 100 kg!) ([Infos/Bilder](#))

▶ BRIDGMAN (1925)

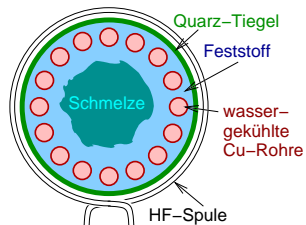
- Schmelze erstarrt durch Abkühlen (T -Regelung) von unten nach oben (Vertikal-BRIDGMAN-Verfahren)
- Verwendung für:
 - ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, PbS, PbSe, PbTe, Bi₂Te₃
 - meist: Hochdruck-Vertikal-BRIDGMAN (HPVB) für II-VI-Halbleiter
10-100 bar Inertgasdruck zum Vermeiden der Zersetzung

▶ für beide Verfahren:

- Verwendung orientierter Keimkristalle möglich
- Schmelze mit gleicher Zusammensetzung wie Kristall
- Probleme mit Tiegelmateriale, Abhilfe:
 - \mapsto 'Selbsttiegelverfahren' (Tiegel = feste Schmelze: 'Skull-Melting') \Downarrow
 - \mapsto magnetische Halterung der Schmelze ('Levitation')

'Skull-Melting' (Zirkonia, CZ, ZrO_2)

- ▶ geeignet für Metalle und hochschmelzende Oxide
- ▶ Tiegel-frei (Eigentiegel-Verfahren)
- ▶ Quarztiegel mit HF-Heizung
- ▶ am Rand Ring aus wassergekühlten Cu-Rohren
- ▶ für kubisches ZrO_2 (CZ) ↓
 - im Pulver eingebettetes Zr-Stückchen zum Reaktionsstart
 - Schmelze durch ZrO_2 -Pulver gehalten
 - Foto bei gemologyproject.com



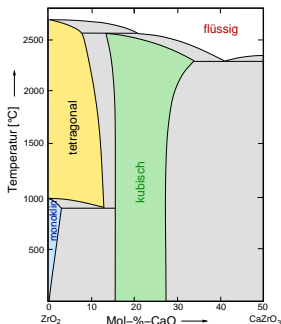
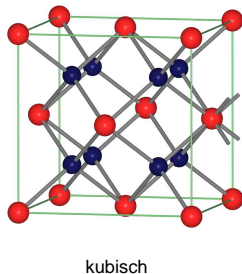
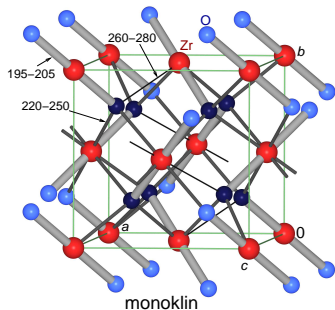
Aufsicht auf einen 'Skull-Melting'-Ofen



CZ-Kristall mit 'Baguette'-Schliff

Zirkonia (CZ, ZrO_2): Struktur, Verwendung

- ▶ **Struktur** • (monoklin) und • (kubisch)



- ▶ $T_M = 2750 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ▶ Stabilisierung der kubischen Form (CaF_2 -Strukturtyp) durch Zusatz von ca. 20 % CaO oder Y_2O_3
- ▶ Einkristalle (auch gefärbte Varietäten) als 'Diamant-Imitat'

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

► Generelles

- bekannt seit 1918: JAN CZOCHRALSKI (1885-1953)
- Kristallisation aus stöchiometrischer Schmelze

► Verwendung

- zuerst nur für Metalle in Gebrauch
- Elementarsilicium-Einkristalle für Halbleiter-Zwecke
- GaAs-Halbleiter (modifiziertes Verfahren)
- Laser-Kristalle (z.B. Nd-YAG, Rubin, CdWO_4)

► Vorgehen

- Keimkristall in Schmelze eintauchen (ganz knapp, orientiert)
- Schmelze knapp über dem Schmelzpunkt (z.B. Si: $1410\text{ }^\circ\text{C}$)
- Kristall langsam herausziehen, dabei kühlen
- wichtig: Wärmeleitfähigkeiten von Schmelze und Kristall
- Kristall \mapsto gleiche Orientierung wie Keim
- Schmelze und Keim gegeneinander drehen \mapsto gleichmäßige T -Verteilung und Stoff-Konzentration

► Tiegelmaterialien

Quarz: bis ca. $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (Si, Ge)

Pt: bis ca. $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (aber nur nichtmetallische Schmelzen)

Ir: bis $2000\text{ }^\circ\text{C}$ (Oxide, Granate etc.)



Jan Czochralski (1885-1953)

① Element- und Verbindungs-Halbleiter

- ▶ Si (Mp: 1410 °C), Ge, GaAs (als 'Liquid-Encapsulation'-Methode, mit B_2O_3 -Deckschmelze)
- ▶ meist in definierter Atmosphäre bzw. Inertgas-Überdruck
- ▶ definierte Orientierung und Form
- ▶ Batch-Verfahren
- ▶ Dotierstoffe: in Schmelze oder im Gasraum
- ▶ Foto
- ▶ Details im Review

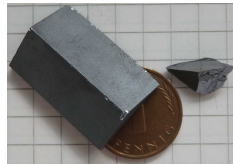
② Laser-Materialien

- ▶ z.B. Nd-dotiertes $Ca(NbO_3)_2$
- ▶ YAG: $Y_3Al_5O_{12}$ ↓

- ▶ **Ge**: seit 1950
- ▶ **Si**: ab ca. 1960
- ▶ heute: 10 000 t/a Cz-Si
- ▶ 30 cm (12 "), bis 45 cm Durchmesser
- ▶ Kristalle bis 300 kg
- ▶ praktisch Versetzungsfrei
- ▶ Links
 - **Animation Si-Czochralski (CZ)**
 - **Anlagen zur Züchtung, TVA Tepla**
- ▶ **Verbindungshalbleiter**
- ▶ Link
 - **Video PAM-Xiamen**



Silicium



InP



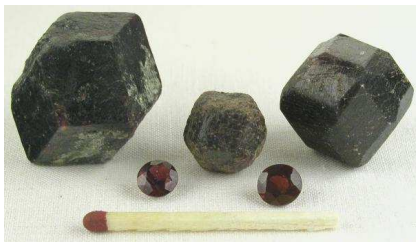
GaAs



InSb

Beispiel: Granate

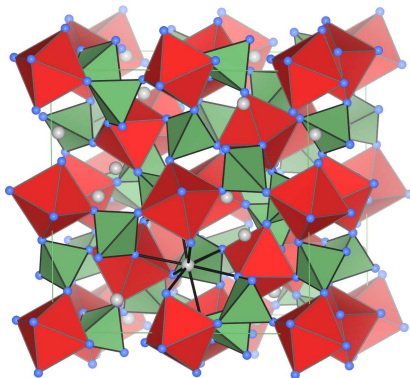
- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit $C = \text{Si}$: sehr häufige Minerale



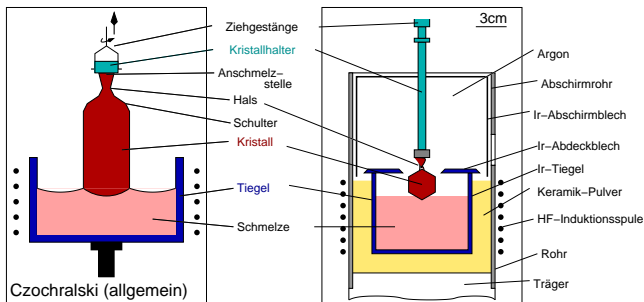
	A_3	B_2	C_3
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3
Pyrop	Mg_3	Al_2	Si_3
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3
YAG (Yttrium-Aluminium-Gr.)	Y_3	Al_2	Al_3
GGG (Gadolinium-Gallium-Gr.)	Gd_3	Ga_2	Ga_3

▶ Struktur •

- $[\text{AlO}_{6/2}]$ -Oktaeder ($2\times$), mit
- $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern ($3\times$) über O-Ecken verknüpft
- A (z.B. Ln^{3+}) in Dodekaeder-Koordination (dotierbar z.B. durch Nd^{3+})



Beispiel: Granate (Forts.)



- ▶ **Anlage/Vorgehen:** (s. auch die [Kochur-Webseiten](#))
 - Ir-Tiegel, Oxide vorlegen
 - Züchtung unter Argon (wegen Tiegel-Abbrand)
 - Keim eintauchen
 - leichte Drehung beim Ziehen (gerade Wachstumsfront)
- ✓ sehr gute Kristalle, da langsames Wachstum
- ✓ orientierte Züchtung durch Keim möglich
- ✗ Probleme mit Tiegeln
- ✗ nur kongruent schmelzende Verbindungen

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

- ▶ Züchtung aus stöchiometrischen Schmelzen
- ▶ BRIDGMAN(-STOCKBARGER)-Verfahren
 - Schmelze durch T -Gradient bewegen
 - Erstarrung an kälterer Stelle eines Mehrzonen-Ofens (Foto Ofen)
 - Keimauswahl an Tiegelspitze möglich, limitiert auch orientierte Züchtung
 - vertikal und horizontal ('Boat-Growth')
 - STOCKBARGER mit zwei getrennten T -Zonen (Schemazeichnung)
 - für: II-VI-Halbleiter (Szintillatoren), Bi_2Te_3 , CuInSe_2 etc.
- ▶ Zonenschmelzen
 - Reinigungsverfahren und/oder Kristallzüchtung
 - Feststoff vorher zu Stangen verpresst/gegossen/nach CZOCHRALSKI gezogen
 - 2 Varianten
 1. horizontal, in Boot-Tiegeln (Verunreinigungsproblem durch Tiegel)
 2. vertikal: 'Floating'-Verfahren (! Tiegelfrei)
(ausreichende Oberflächenspannung der Schmelze erforderlich)
 - für: GaAs, Al_2O_3 , Rubin, Ga_2O_3 , viele HL-Materialien

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

► Generelles

- seit 1902¹ bekannt, seither nahezu unverändert
- sehr schnelle Kristallisation aus der Schmelze
- verwendet primär für Korund + Varietäten ↓
- auch Spinelle $MgAl_2O_4$ + Varietäten

► Vorgehen (s. auch www.djeva.ch mit Video)

- Ausgangsmaterial: feines Pulver
z.B. Alaun $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (+ Cr_2O_3)
- durch Sieb in (Knallgas)-Flamme rütteln
- Schmelze als kleine Tröpfchen → auf Keimkristall
- Kristall wird abgesenkt (ca. 1 cm/h), damit immer gleicher Abstand zur Flamme besteht
- anschliessend: Tempern zum 'Ausheilen' (ca. 1 d bei ca. 2000 °C)

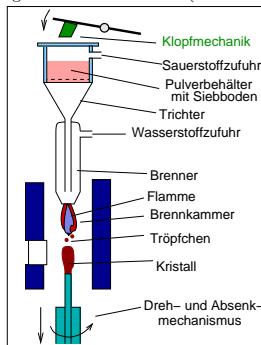
✓ Verfahren bis $T_M \approx 2200$ °C verwendbar, billig

✓ Kristalle bis $l = 30$ cm Länge und $d = 8$ cm

✗ Qualität eher schlecht: viele Baufehler und Spannungen,
da hohe Abkühlraten
(ausreichend nur für Schmuck/als Hartstoff)

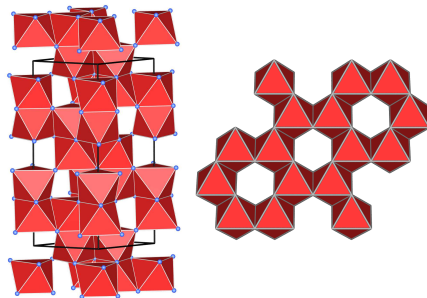


Auguste Victor Verneuil (1856-1913)



⁴ A. V. Verneuil, Acad. Sci. Paris, **C135**, 791 (1902).

- ▶ **Struktur** $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund-Typ) •
 - h.c.p.-Packing von O^{2-} , Al^{3+} in $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken
 - Ionenkristall mit hohem kovalenten Bindungsanteil
- ▶ **Eigenschaften**
 - Mohs-Härte: 9.5
 - Schmelzpunkt: $T_M = 2050\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ **Farbvarietäten:**
 - Rubin (rot: Cr^{3+} auf Al^{3+} -Plätzen)
 - Saphir (blau: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$)
- ▶ **Verwendung**
 - Hartstoff
 - Farbvarietäten für Laser-Anwendungen



① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

► Prinzip

- analog normaler Lösungskristallisation
- 1 Keim im OSTWALD-MIERS-Bereich (kein spontane Keimbildung)
- speziell temperierte Züchtungsbehälter/Keimhalter etc.
- sehr langsame Züchtung (ca. 1 mm/d) \mapsto mehrere Monate !
- meist Kühlungskristallisation

► Beispiele

- EFK/Labor/Schule: Cu-Sulfat, Alaune
- dielektrische und optische/NLO-Materialien:
- Phosphate wie KDP: KH_2PO_4 (als Ferroelektrikum) \Downarrow
- NLO-Borate wie BIBO (BiB_3O_6)
- Na-K-Tartrat (Seignette Salz), TGS (Triglyzerinsulfat, ($[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}]_2[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-]\text{SO}_4^{2-}$))

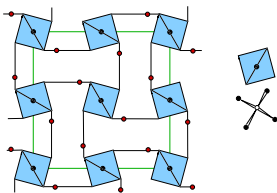


Li-Na-Tartrat (ferroelektr.)

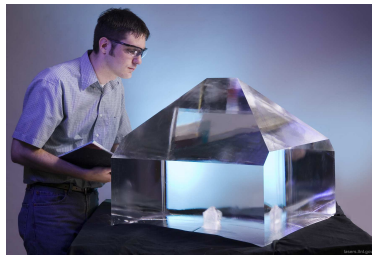


TGS (pyroelektr.)

- ▶ Dipolorientierung durch Verschiebung einzelner Ionen
- ▶ Schichten über H-Brücken kondensierter Tetraeder
- ▶ Verschieben der H^+ ändert Polarisation der H_2PO_4^- -Tetraeder



- ▶ Polarisation nur in eine Richtung, \mapsto Einkristall erforderlich \mapsto
- ▶ Fotos der Züchtung



KDP-Kristall¹

¹U.S. Department of Energy

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

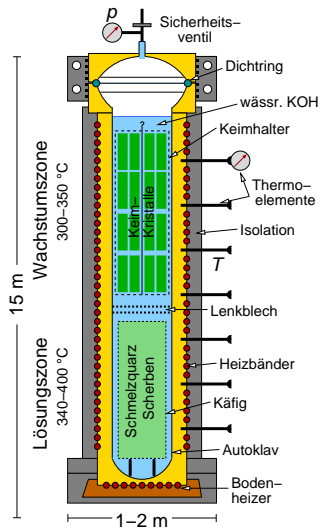
Hydrothermal-Züchtung: Beispiel α -Quarz

▶ Hydrothermal-Züchtung

- Lösungskristallisation: wässrige Lösung bei hohem T und p
- Autoklaven: Füllungsgrad + T bestimmen p
- für Oxide, die sich bei diesen Bedingungen in Wasser lösen
- ✓ auch metastabile Phasen möglich
- ✓ Wachstum schneller als bei Flux-Züchtung

▶ Synthese von α -Quarz ↓

- Verfahren von G. SPEZIA (1905)* bis heute fast unverändert im Einsatz
- 0.5 M NaOH; Füllungsgrad 80-85 %; $p = 2000$ at
- Auflösen: ca. 400 °C
- Abscheidung: ca. 360 °C, an parallel (001) geschnittenen Keimplatten, ca. 0.5 mm/Tag
- (001)-Fläche wächst am schnellsten, wird beim Wachsen kleiner und 'picklig'
- [Video](#), [Epson](#)



* G. Spezia, Atti. R. Accad. Sci. Torino **40**, 254 (1905).

α -Quarz: Struktur, natürliche Quarze

▶ Struktur •

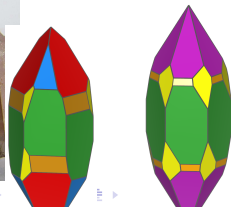
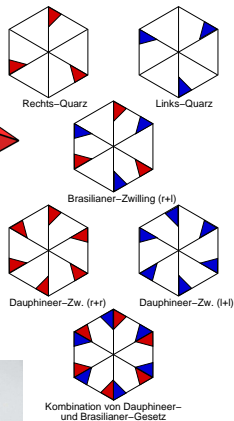
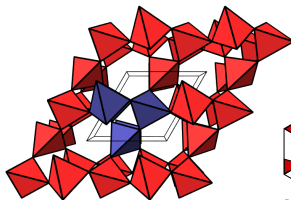
- trigonal,
- Raumgruppe $P3_121$ \mapsto piezoelektrisch

▶ Farbvarietäten (natürlich)

- Bergkristall (weiss)
- Rauchquarz (rauchbraun)
- Citrin (gelb)
- Rosenquarz (rosa)
- Amethyst (violett)

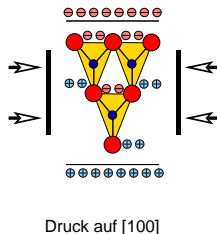
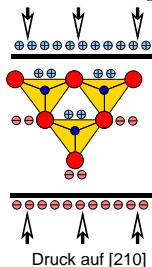
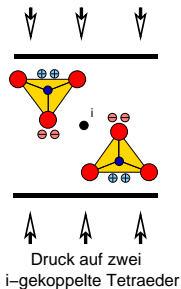
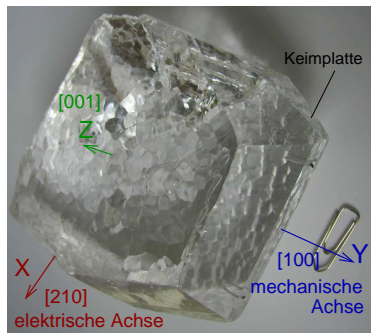
▶ natürlich \mapsto meist verzwillingt

- Brasilianer-Zwillinge (r+l)
- Dauphineer-Zwillinge (r+r)



Quarz: Kristalle, Struktur, Piezoelektrizität

- ▶ typischer synthetischer Kristall \Rightarrow
- ▶ trigonal, Kristallklasse 32, RG $P3_121 \mapsto$ kein $i \mapsto$ piezoelektrisch
- ▶ piezoelektrische Koeffizienten: Tensoren 3. Stufe



- ▶ Sensorik (z.B. Tonabnehmer, Beschleunigungssensoren)
- ▶ Aktorik
- ▶ elektrische Bauelemente (z.B. Schwingquarz) →



① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

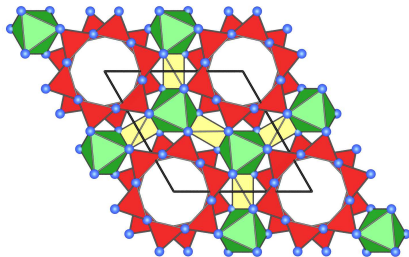
④ Zusammenfassung

► Flux-Growth

- Kristallisation aus Schmelzmittel (wie Lösungsmittel, nur höhere T)
- auch für inkongruent schmelzende Verbindungen
- verschiedene Schmelzmittel, alle für Edelsteine eher unangenehm

► Beryll

- Formel: $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- in Natur recht große 'Kristalle' und grünliche hexagonale Säulen
- wichtiges Be-Mineral



• Struktur: •

- 6-Ring-Silicat; AlO_6 -Oktaeder, BeO_4 -Tetraeder
- hexagonal, Si-Ringe um die c -Achse
- Hohlräume um die c -Achse: z.B. mit He gefüllt (ohne Strukturzusammenbruch entfernbar)

▶ gefärbte Varietäten

- Smaragd (Emerald) (grün): wenig Cr^{3+} auf Al-Positionen
- Aquamarin (blassblau): $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ gemischtvalent Farbe nach Wärmebehandlung vertieft
- Rhyolit (rot)
- Heliodor (goldgelb): Fe
- Morganit (bläufrosa): Mn
- Goshenit (farblos)
- Maxix (dunkelblau): Strahlenschäden/ $\text{NO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ in Kanälen

▶ als Schmuckstein, seit 1848 synthetisch hergestellt durch

▶ Herstellung im Labor

- MoO_3 als Lösungsmittel
- Quelle: $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$
- $T = 975\text{ }^\circ\text{C}$
- einfache Kühlungskristallisation

▶ andere Kristalle:

- **Granate** Kühlungskristallisation aus PbO/PbF_2 -Flux
- $1300\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 950\text{ }^\circ\text{C}$ mit $\dot{T} = 0.5\text{ K/h}$
- ✗ Kristalle müssen bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ vom Flux getrennt werden

① Einleitung

② Hochtemperatur-Kristallzüchtung (aus Schmelzen)

Klassifizierung

- ① Bewegung der s/l-Grenzfläche: BRIDGMAN- und KYROPOULOS-Verfahren
- ② Bewegung des Kristalls: CZOCHRALSKI-Verfahren
- ③ Bewegung der flüssigen Phase: BRIDGMAN-STOCKBARGER-Verf./Zonenschmelzen
- ④ Bewegung des Ausgangsmaterials: VERNEUIL-Verfahren

③ Lösungskristallisation (Tiefemperatur-Kristallzüchtung)

- ① Züchtung aus wässriger Lösung
- ② Hydrothermalverfahren
- ③ Flux-Growth

④ Zusammenfassung

Vergleich: Hochtemperatur \leftrightarrow Lösungs-Züchtung

- ▶ oft nur eine Methode möglich (z.B. Metalle, Halbleiter \mapsto nur aus Schmelze)
- ▶ wenn beide möglich (z.B. Oxide) \rightarrow Vor- und Nachteile:

Methode	Vorteile	Nachteile
Schmelz-Züchtung	schnelles Wachstum einfache Apparate große Kristalle auch Tiegel-frei	schlechte Qualität großer T -Gradient (Ausheilen nötig) Kontamination durch Tiegel
Lösungs-Züchtung	isotherme Bedingungen gute Qualität spannungsfreie Kristalle auch metastabile Phasen	sehr langsames Wachstum (Abtrennung des Lösungsmittels)

- 1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper ✓
- 2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Phasendiagramme (Einstoffsysteme) ✓
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme) ✓
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG) ✓
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern ✓
 - 2.5. Einkristallzüchtung ✓
 - 2.6. Spezielle Verfahren ▶▶
- 3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften